

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.



Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 199 58 471.0
Anmeldetag: 04. Dezember 1999
Anmelder/Inhaber: Henkel Kommanditgesellschaft auf
Aktien, Düsseldorf/DE
Bezeichnung: Wasch- und Reinigungsmittel
IPC: C 11 D 3/37

**Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ur-
sprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.**

München, den 14. September 2000
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Ebert

Patentanmeldung

H 4318

Wasch- und Reinigungsmittel

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Wasch- und Reinigungsmittel enthaltend übliche Inhaltsstoffe sowie eine einen Wirkstoff enthaltende Zubereitung, die den Wirkstoff sowie eine LCST-Substanz enthält.

Die gesteuerte Freisetzung von Wirkstoffen spielt überall dort eine Rolle, wo der Wirkstoff nicht unmittelbar nach der Zuführung sondern erst zu einem bestimmten Zeitpunkt eines Verfahrens seine Wirkung entfalten soll. Vielfach müssen die Wirkstoffe, die erst in einer späteren Stufe dosiert werden sollen, manuell zugeführt werden.

Im pharmazeutischen Bereich nutzt man bei peroral zu verabreichenden Wirkstoffen das unterschiedliche Lösungsverhalten von Polymeren im sauren und alkalischen Milieu, d.h. wie im Magen und im Darm aus, indem derartige Polymere zur Beschichtung von Tabletten etc. eingesetzt werden. Medikamente, die in den Darm gelangen sollen, werden üblicherweise mit einem Magensaft-resistenten Polymer beschichtet, welches sich erst im Darm auflöst.

In anderen Verfahren werden Temperaturkurven durchlaufen, so zum Beispiel bei der Sterilisation und Pasteurisierung von Lebensmitteln.

Auch Wasch- und Reinigungsverfahren weisen mehrere Aufheiz- und Abkühlphasen auf. Dabei werden insbesondere in der letzten Verfahrensstufe, z.B. dem letzten Spülgang einer Waschmaschine oder im letzten Spülgang einer Geschirrspülmaschine, im sogenannten Klarspülgang, verschiedene Wirkstoffe zugesetzt. Diese Wirkstoffe werden in den üblichen Wasch- und Reinigungsverfahren in der Regel als separate Mittel zugesetzt, sind aber nicht im eigentlichen Wasch- beziehungsweise Reinigungsmittel enthalten.

In der internationalen Patentanmeldung WO98/49910 wird ein verkapseltes Material offenbart, wobei mindestens ein Teil des Materials während einer Hitzebehandlung in einer wässrigen Umgebung verkapselt ist und nach dem Abkühlen nach dieser Hitzebehandlung freigesetzt wird. Dieses Material ist mit einer Schicht aus einem hydrophoben filmbildenden Material und einer Schicht, die ein Material mit unterer kritischer Entmischungstemperatur

(LCST-Polymer), die unterhalb der Temperatur der Hitzebehandlung liegt, beschichtet. Die verkapselten Materialien werden in der Lebensmittelindustrie in Sterilisationsprozessen eingesetzt

Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, ein Wasch- und Reinigungsmittel zur Verfügung zu stellen, das einen Wirkstoff enthält, der in einem Wasch- oder Reinigungsverfahren, das ein oder mehrere Temperaturstufen durchläuft, erst nach einer Wärmebehandlung, z. B. erst in einem Klarspülgang freigesetzt wird.

Überraschenderweise wurde festgestellt, dass Wirkstoffe in Wasch- und Reinigungsverfahren erst in einem Klarspülgang gezielt freigesetzt werden können, wenn man diese in die Mittel einzuarbeitenden Wirkstoffe mit einer LCST-Substanz konfektioniert.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Wasch- und Reinigungsmittel enthaltend übliche Inhaltsstoffe, dadurch gekennzeichnet, dass es eine Wirkstoffzubereitung enthält, die mit einer LCST-Substanz konfektioniert ist.

Bei LCST-Substanzen handelt sich um Substanzen, die bei niedrigen Temperaturen eine bessere Löslichkeit aufweisen als bei höheren Temperaturen. Sie werden auch als Substanzen mit unterer kritischer Entmischungstemperatur bezeichnet.

Wirkstoffzubereitung im Sinne der vorliegenden Erfindung bedeutet, dass diese Zubereitung einen Wirkstoff und ggf. weitere Inhaltsstoffe enthält und mit einer LCST-Substanz konfektioniert ist. In einer möglichen Ausführungsform wird die Zubereitung mit der LCST-Substanz beschichtet bzw. umhüllt. In einer weiteren Ausführungsform dient die LCST-Substanz als Matrixmaterial für den Wirkstoff.

Das Konfektionieren der Wirkstoffzubereitung kann in an sich bekannter Weise erfolgen und hängt von der Formulierung des fertigen Mittels ab. Die Zubereitung kann z. B. durch einfaches Vermischen der einzelnen Inhaltsstoffe erfolgen. Es ist auch möglich, die Inhaltsstoffe der Zubereitung zu granulieren oder zu extrudieren. Wird die LCST-Substanz als Beschichtung aufgebracht, so können die einzelnen Inhaltsstoffe der Zubereitung als Granulate oder Extrudate vorkonfektioniert und anschließend beschichtet werden. Die Wirkstoffe können auch in Form von Kapseln hergestellt werden, wobei das LCST-Polymer selbst die Kapselwand darstellen kann oder nachträglich auf eine den Wirkstoff enthaltene Kapsel aufgetragen wird. Es muss sich dabei nicht nur um eine einzelne Kapsel handeln.

Ebenso ist ein Verbund an Kapseln, der z.B. durch Verkleben oder Verpressen einzelner Kapseln entsteht, einsetzbar.

In einer weiteren Ausführungsform bildet die LCST-Substanz ein Matrixmaterial. In dieser Ausführungsform kann z. B. eine wirkstoffhaltige Mischung hergestellt werden, die mit einer LCST-Substanz beschichtet wird. Die erhaltenen Mischungen können entweder in Form von Granulaten vorliegen und anschließend, ggf. in Gegenwart weiterer Inhaltsstoffe, in an sich bekannter Weise, wie durch Verpressen, zu einem Formkörper verarbeitet werden. Andererseits ist es auch möglich, die Mischung als Sol oder als Schmelze weiterzuverarbeiten.

Das Wasch- und Reinigungsmittel läßt sich besonders vorteilhaft in maschinellen Verfahren einsetzen, wo der Wirkstoff in einem Spülgang nach dem Waschschrift freigesetzt werden soll. Beispiele sind die maschinelle Textilwäsche und das maschinelle Reinigen von Geschirr sowohl im Haushalt als auch im gewerblichen Bereich. Durch die erfindungsgemäße Konfektionierung bleiben die Wirkstoffe nach einer Wärmebehandlung in einem flüssigen Medium, z. B. nach dem Hauptspül- oder -waschgang, zumindest teilweise unverändert und der Wirkstoff wird erst nach dem Abkühlen im Anschluss an die Wärmebehandlung, also im Spülgang, freigesetzt.

Gemäß der vorliegenden Erfindung wird der verzögert freizusetzende Wirkstoff mit einer LCST-Substanz konfektioniert. Bei LCST-Substanzen handelt sich um Substanzen, die bei niedrigen Temperaturen eine bessere Löslichkeit aufweisen als bei höheren Temperaturen. Sie werden auch als Substanzen mit unterer kritischer Entmischungstemperatur bezeichnet. Diese Substanzen sind in der Regel Polymere. Je nach Anwendungsbedingungen sollte die untere kritische Entmischungstemperatur zwischen Raumtemperatur und der Temperatur der Wärmebehandlung, zum Beispiel zwischen 20°C, vorzugsweise 30°C und 100°C liegen, insbesondere zwischen 30°C und 50°C. Die LCST-Substanzen sind vorzugsweise ausgewählt aus alkylierten und/oder hydroxyalkylierten Polysacchariden, Celluloseethern, Polyisopropylacrylamid, Copolymeren des Polyisopropylacrylamids sowie Blends dieser Substanzen.

Beispiele für alkylierte und/oder hydroxyalkylierte Polysaccharide sind Methylhydroxypropylmethylcellulose (MHPC), Ethyl(hydroxyethyl)cellulose (EHEC), Hydroxypropylcellulose (HPC), Methylcellulose (MC), Ethylcellulose (EC), Carboxymethylcellulose (CMC), Carboxymethylmethylcellulose (CMMC), Hydroxybutylcellulose (HBC), Hydroxybutylmethylcellulose (HBMC), Hydroxyethylcellulose (HEC), Hydroxyethylcarboxymethylcellulose (HECMC), Hy-

droxyethylethylcellulose (HEEC), Hydroxypropylcellulose (HPC), Hydroxypropylcarboxymethylcellulose (HPCMC), Hydroxyethylmethylcellulose (HEMC), Methylhydroxyethylcellulose (MHEC), Methylhydroxyethylpropylcellulose (MHEPC), Methylcellulose (MC) und Propylcellulose (PC) und deren Gemische, wobei Carboxymethylcellulose, Methylcellulose, Methylhydroxyethylcellulose und Methylhydroxypropylcellulose sowie die Alkalisalze der CMC und die leicht ethoxylierte MC oder Gemische der voranstehenden bevorzugt sind.

Weitere Beispiele für LCST-Substanzen sind Celluloseether sowie Gemische von Celluloseethern mit Carboxymethylcellulose (CMC). Weitere Polymere, die eine untere kritische Entmischungstemperatur in Wasser zeigen und die ebenfalls geeignet sind, sind Polymere von Mono- oder Di-N-alkylierten Acrylamiden, Copolymere von Mono- oder Di-N-substituierten Acrylamiden mit Acrylaten und/oder Acrylsäuren oder Gemische von miteinander verschlungenen Netzwerken der oben genannten (Co)Polymere. Geeignet sind außerdem Polyethylenoxid oder Copolymere davon, wie Ethylenoxid/Propylenoxidcopolymere und Pfropfcopolymere von alkylierten Acrylamiden mit Polyethylenoxid, Polymethacrylsäure, Polyvinylalkohol und Copolymere davon, Polyvinylmethylether, bestimmte Proteine wie Poly(VATGVV), eine sich wiederholende Einheit in dem natürlichen Protein Elastin und bestimmte Alginat. Gemische aus diesen Polymeren mit Salzen oder Tensiden können ebenfalls als LCST-Substanz verwendet werden. Durch derartige Zusätze oder durch den Vernetzungsgrad der Polymere kann die LCST (untere kritische Entmischungstemperatur) entsprechend modifiziert werden.

In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden die erfindungsgemäß eingesetzten Wirkstoffe mit einem weiteren Material beschichtet, welches bei einer Temperatur oberhalb der unteren Entmischungstemperatur der LCST-Substanz löslich ist bzw. einen Schmelzpunkt oberhalb dieser Temperatur oder eine retardierte Löslichkeit aufweist, also oberhalb der unteren Entmischungstemperatur der LCST-Schicht freigesetzt werden kann. Diese Schicht dient dazu, das Gemisch aus Wirkstoff und LCST-Substanz vor Wasser oder anderen Medien, die diese vor der Wärmebehandlung auflösen können, zu schützen. Diese weitere Schicht sollte bei Raumtemperatur nicht flüssig sein und hat vorzugsweise einen Schmelzpunkt oder Erweichungspunkt bei einer Temperatur, die gleich oder oberhalb der unteren kritischen Entmischungstemperatur des LCST-Polymers liegt. Besonders bevorzugt liegt der Schmelzpunkt dieser Schicht zwischen der unteren kritischen Entmischungstemperatur und der Temperatur der Wärmebehandlung. In einer besonderen Ausgestaltung dieser Ausführungsform werden die LCST-Polymere und die weitere Substanz miteinander vermischt und auf das zu verkapselnde Material aufgebracht.

Die weitere Substanz weist vorzugsweise einen Schmelzbereich auf, der zwischen etwa 35°C und etwa 75°C liegt. Das heißt im vorliegenden Fall, dass der Schmelzbereich innerhalb des angegebenen Temperaturintervalls auftritt und bezeichnet nicht die Breite des Schmelzbereichs.

Die oben genannten Eigenschaften werden in der Regel von sogenannten Wachsen erfüllt. Unter "Wachsen" wird eine Reihe natürlicher oder künstlich gewonnener Stoffe verstanden, die in der Regel über 35°C ohne Zersetzung schmelzen und schon wenig oberhalb des Schmelzpunktes verhältnismäßig niedrigviskos und nicht fadenziehend sind. Sie weisen eine stark temperaturabhängige Konsistenz und Löslichkeit auf. Nach ihrer Herkunft teilt man die Wachse in drei Gruppen ein, die natürlichen Wachse, chemisch modifizierte Wachse und die synthetischen Wachse.

Zu den natürlichen Wachsen zählen beispielsweise pflanzliche Wachse wie Candelillawachs, Carnaubawachs, Japanwachs, Espartograswachs, Korkwachs, Guarumawachs, Reiskeimölwachs, Zuckerrohrwachs, Ouricurywachs, oder Montanwachs, tierische Wachse wie Bienenwachs, Schellackwachs, Walrat, Lanolin (Wollwachs), oder Bürzelfett, Mineralwachse wie Ceresin oder Ozokerit (Erdwachs), oder petrochemische Wachse wie Petrolatum, Paraffinwachse oder Mikrowachse.

Zu den chemisch modifizierten Wachsen zählen beispielsweise Hartwachse wie Montanesterwachse, Sassolwachse oder hydrierte Jojobawachse.

Unter synthetischen Wachsen werden in der Regel Polyalkylenwachse oder Polyalkylenglycolwachse verstanden. Als Beschichtungsmaterialien einsetzbar sind auch Verbindungen aus anderen Stoffklassen, die die genannten Erfordernisse hinsichtlich des Erweichungspunkts erfüllen. Als geeignete synthetische Verbindungen haben sich beispielsweise höhere Ester der Phthalsäure, insbesondere Dicyclohexylphthalat, das kommerziell unter dem Namen Unimol[®] 66 (Bayer AG) erhältlich ist, erwiesen. Geeignet sind auch synthetisch hergestellte Wachse aus niederen Carbonsäuren und Fettalkoholen, beispielsweise Dimyristyl Tartrat, das unter dem Namen Cosmaco[®] ETL[®]P (Condea) erhältlich ist. Umgekehrt sind auch synthetische oder teilsynthetische Ester aus niederen Alkoholen mit Fettsäuren aus nativen Quellen einsetzbar. In diese Stoffklasse fällt beispielsweise das Tegir[®] 90 (Goldschmidt), ein Glycerinmonostearat-palmitat. Auch Schellack, beispielsweise Schellack-KPS-Dreiring-SP (Kalkhoff GmbH) ist als weitere Substanz einsetzbar.

Ebenfalls zu den Wachsen im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden beispielsweise die sogenannten Wachsalkohole gerechnet. Wachsalkohole sind höhermolekulare, wasserunlösliche Fettalkohole mit in der Regel etwa 22 bis 40 Kohlenstoffatomen. Die Wachsalkohole kommen beispielsweise in Form von Wachsestern höhermolekularer Fettsäuren (Wachssäuren) als Hauptbestandteil vieler natürlicher Wachse vor. Beispiele für Wachsalkohole sind Lignocerylalkohol (1-Tetracosanol), Cetylalkohol, Myristylalkohol oder Melissylalkohol. Die Beschichtung kann gegebenenfalls auch Wollwachsalkohole enthalten, worunter man Triterpenoid- und Steroidalkohole, beispielsweise Lanolin, versteht, das beispielsweise unter der Handelsbezeichnung Argowax® (Pamentier & Co) erhältlich ist. Ebenfalls zumindest anteilig als Bestandteil der Beschichtung einsetzbar sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung Fettsäureglycerinester oder Fettsäurealkanolamide aber gegebenenfalls auch wasserunlösliche oder nur wenig wasserlösliche Polyalkylenglycolverbindungen.

Weitere geeignete Stoffe mit einem Schmelzpunkt oberhalb der LCST des darunterliegenden Beschichtungsmaterials sind gesättigte aliphatische Kohlenwasserstoffe (Paraffine).

Als Beschichtungsmaterialien eignen sich auch alle wasserlöslichen, in Wasser dispergierbaren und wasserunlöslichen Polymere, die einen Schmelzpunkt aufweisen, der oberhalb der unteren kritischen Entmischungstemperatur des erfindungsgemäß eingesetzten LCST-Polymers liegt oder oberhalb dieser Temperatur löslich sind. Geeignete Polymere sind bei Raumtemperatur feste Polyethylenglycole, Polyvinylalkohole, Polyacrylsäure und deren Derivate. Desweiteren hat sich auch Gelatine als geeignet erwiesen.

Mitunter kann es zum Schutz der LCST-Polymerschicht bereits ausreichen, wenn es durch ein wasserlösliches Coating von zunächst kaltem Wasser abgeschirmt wird. Dieses Wasserlösliche Coating muß lediglich eine ausreichend verzögerte Löslichkeit aufweisen, so dass die Schicht hinreichend lange stabil ist. Hierfür können z.B. Polyalkylenglycole mit bevorzugt höherem Molekulargewicht eingesetzt werden.

Der eingesetzte und verzögert freizusetzende Wirkstoff kann in an sich bekannter Weise mit der LCST-Substanz und/oder dem weiteren Material verarbeitet, d.h. konfektioniert werden. Werden die Substanzen als Beschichtung auf den Wirkstoff bzw. die Zubereitung aufgebracht, können die Substanzen z.B. als Schmelze oder in Form einer Lösung oder Dispersion aufgesprüht werden, oder das Gemisch kann in die Schmelze, Lösung oder Dispersion eingetaucht oder in einem geeigneten Mischer damit vermischt werden. Auch das Beschichten in einer Wirbelbettapparatur ist möglich. Beim Sprühverfahren eignen sich alle in der Pharmazie und Lebensmitteltechnologie etablierten Verfahren zur Herstellung von

beschichteten Tabletten, Kapseln und Partikeln. Die Polymersuspension bzw. -lösung wird dabei entweder diskontinuierlich in kleinen Portionen aufgesprüht, wobei die Partikel z.B. auf einem Förderband durch einen Flüssigkeitsschleier transportiert und anschließend im Luftstrom getrocknet werden oder kontinuierlich bei gleichzeitiger Trocknung durch den eingeblasenen Luftstrom in Wirbelschicht-, Fließbett- oder Flugschichtumhüllungsgeräten versprüht. Denkbar ist auch das Dragierverfahren, wenn den Dragiersirupen LCST-Polymere in ausreichend hoher Konzentration zugefügt werden. Das Aufbringen der zweiten Schicht erfolgt analog.

Ein wesentlicher Vorteil des erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittels ist, dass Wirkstoffe, die in einer Verfahrensstufe nach einem Erwärmungsschritt freigesetzt werden sollen, d. h. in Klarspülgang, nicht gesondert zudosiert werden müssen. Die meisten Wasch- und Reinigungsvorgänge sowohl im gewerblichen Bereich als auch im Haushalt durchlaufen verschiedene Temperaturstufen. Insbesondere bei maschinellen Vorgängen werden in den sogenannten Spülgängen, die einer Wasch- oder Reinigungsstufe bei erhöhter Temperatur folgen, in der Regel weitere Komponenten zugesetzt. Diese späteren Verfahrensstufen sind in der Regel Klarspülgänge, in denen die Anwender, je nach Vorgang, bestimmte Wirkstoffe zusetzen. Die Dosierung dieser Wirkstoffe erfolgt in der Regel separat entweder manuell oder über speziell dafür vorgesehene Vorrichtungen. Auch bei diesen Verfahren bietet der Einsatz der erfindungsgemäß konfektionierten Wirkstoffe eine Vielzahl von Vorteilen.

Als Wirkstoffe in Wasch- und Reinigungsmitteln kommen Enzyme, Duftstoffe, Farbstoffe Säuren und Bleichmittel auf Halogen- oder Sauerstoffbasis nebst Bleichaktivatoren bzw. -katalysatoren, in Betracht. Maschinelle Geschirrspülmittel enthalten zusätzlich insbesondere Klarspültenside und Korrosionsinhibitoren. Textilwaschmittel enthalten üblicherweise neben den genannten Komponenten als Wirkstoffe Fluoreszenzmittel, optische Aufheller, Einlaufverhinderer, Textilavivage Knitterschutzmittel, antimikrobielle Wirkstoffe, Germizide, Fungizide, Antioxidantien, Antistatika, Bügelhilfsmittel, Phobier- und Imprägniermittel sowie UV-Absorber und Duftstoffe. Diese Wirkstoffe werden erfindungsgemäß mit einer LCST-Substanz konfektioniert und können in das erfindungsgemäße Mittel eingearbeitet werden. Im Waschverfahren werden sie in einem Spülgang nach dem Hauptspül- oder -waschgang freigesetzt.

Die Wasch- und Reinigungsmittel enthalten neben den Wirkstoffen als weitere Inhaltsstoffe beispielsweise Tenside, vorzugsweise ausgewählt aus den anionischen, nichtionischen, kationischen und amphoteren Tensiden. Die Tenside liegen vorzugsweise in einer Menge von 0,1 bis 50 Gew.-%, bezogen auf die Zusammensetzung, vor.

Als nichtionische Tenside werden vorzugsweise alkoxylierte, vorteilhafterweise ethoxylierte, insbesondere primäre Alkohole mit vorzugsweise 8 bis 18 C-Atomen und durchschnittlich 1 bis 12 Mol Ethylenoxid (EO) pro Mol Alkohol eingesetzt, in denen der Alkoholrest linear oder bevorzugt in 2-Stellung methylverzweigt sein kann bzw. lineare und methylverzweigte Reste im Gemisch enthalten kann, so wie sie üblicherweise in Oxoalkoholresten vorliegen. Insbesondere sind jedoch Alkoholethoxylate mit linearen Resten aus Alkoholen nativen Ursprungs mit 12 bis 18 C-Atomen, z.B. aus Kokos-, Palm-, Talgfett- oder Oleylaikohol, und durchschnittlich 2 bis 8 EO pro Mol Alkohol bevorzugt. Zu den bevorzugten ethoxylierten Alkoholen gehören beispielsweise C₁₂₋₁₄-Alkohole mit 3 EO bis 7 EO, C₉₋₁₁-Alkohol mit 7 EO, C₁₃₋₁₅-Alkohole mit 3 EO, 5 EO, 7 EO oder 8 EO, C₁₂₋₁₈-Alkohole mit 3 EO, 5 EO oder 7 EO und Mischungen aus diesen, wie Mischungen aus C₁₂₋₁₄-Alkohol mit 3 EO und C₁₂₋₁₈-Alkohol mit 7 EO. Die angegebenen Ethoxylierungsgrade stellen statistische Mittelwerte dar, die für ein spezielles Produkt eine ganze oder eine gebrochene Zahl sein können. Bevorzugte Alkoholethoxylate weisen eine eingeeengte Homologenverteilung auf (narrow range ethoxylates, NRE). Zusätzlich zu diesen nichtionischen Tensiden können auch Fettalkohole mit mehr als 12 EO eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind Talgfettalkohol mit 14 EO, 25 EO, 30 EO oder 40 EO. Auch nichtionische Tenside, die EO- und PO-Gruppen zusammen im Molekül enthalten, sind erfindungsgemäß einsetzbar. Hierbei können Blockcopolymere mit EO-PO-Blockeinheiten bzw. PO-EO-Blockeinheiten eingesetzt werden, aber auch EO-PO-EO-Copolymere bzw. PO-EO-PO-Copolymere. Selbstverständlich sind auch gemischt alkoxylierte Niotenside einsetzbar, in denen EO- und PO-Einheiten nicht blockweise sondern statistisch verteilt sind. Solche Produkte sind durch gleichzeitige Einwirkung von Ethylen- und Propylenoxid auf Fettalkohole erhältlich.

Außerdem können als weitere nichtionische Tenside auch Alkylglykoside der allgemeinen Formel RO(G)_x eingesetzt werden, in der R einen primären geradkettigen oder methylverzweigten, insbesondere in 2-Stellung methylverzweigten aliphatischen Rest mit 8 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen bedeutet und G das Symbol ist, das für eine Glykoseeinheit mit 5 oder 6 C-Atomen, vorzugsweise für Glucose, steht. Der Oligomerisierungsgrad x, der die Verteilung von Monoglykosiden und Oligoglykosiden angibt, ist eine beliebige Zahl zwischen 1 und 10; vorzugsweise liegt x bei 1,2 bis 1,4.

Eine weitere Klasse nichtionischer Tenside sind alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder ethoxylierte und propoxylierte Fettsäurealkylester, vorzugsweise mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette, insbesondere Fettsäuremethylester.

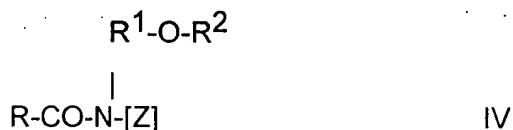
Auch nichtionische Tenside vom Typ der Aminoxide, beispielsweise N-Kokosalkyl-N,N-dimethylaminoxid und N-Talgalkyl-N,N-dihydroxyethylaminoxid, und der Fettsäurealkanolamide können geeignet sein. Die Menge dieser nichtionischen Tenside beträgt vorzugsweise nicht mehr als die der ethoxylierten Fettalkohole, insbesondere nicht mehr als die Hälfte davon.

Weitere geeignete Tenside sind Polyhydroxyfettsäureamide der Formel III,



in der RCO für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R¹ für Wasserstoff, einen Alkyl- oder Hydroxyalkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und [Z] für einen linearen oder verzweigten Polyhydroxyalkylrest mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen und 3 bis 10 Hydroxylgruppen steht. Bei den Polyhydroxyfettsäureamiden handelt es sich um bekannte Stoffe, die üblicherweise durch reduktive Aminierung eines reduzierenden Zuckers mit Ammoniak, einem Alkylamin oder einem Alkanolamin und nachfolgende Acylierung mit einer Fettsäure, einem Fettsäurealkylester oder einem Fettsäurechlorid erhalten werden können.

Zur Gruppe der Polyhydroxyfettsäureamide gehören auch Verbindungen der Formel IV,



in der R für einen linearen oder verzweigten Alkyl- oder Alkenylrest mit 7 bis 12 Kohlenstoffatomen, R¹ für einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest oder einen Arylrest mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen und R² für einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest oder einen Arylrest oder einen Oxy-Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen steht, wobei C₁₋₄-Alkyl- oder Phenylreste bevorzugt sind und [Z] für einen linearen Polyhydroxyalkylrest steht, dessen Alkylkette mit mindestens zwei Hydroxylgruppen substituiert ist, oder alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder propoxylierte Derivate dieses Restes.

[Z] wird vorzugsweise durch reduktive Aminierung eines Zuckers erhalten, beispielsweise Glucose, Fructose, Maltose, Lactose, Galactose, Mannose oder Xylose. Die N-Alkoxy- oder N-Aryloxy-substituierten Verbindungen können beispielsweise durch Umsetzung mit Fettsäuremethylestern in Gegenwart eines Alkoxids als Katalysator in die gewünschten Polyhydroxyfettsäureamide überführt werden.

Als anionische Tenside werden beispielsweise solche vom Typ der Sulfonate und Sulfate eingesetzt. Als Tenside vom Sulfonat-Typ kommen dabei vorzugsweise C_{9-13} -Alkylbenzolsulfonate, Olefinsulfonate, d.h. Gemische aus Alken- und Hydroxyalkansulfonaten sowie Disulfonaten, wie man sie beispielsweise aus C_{12-18} -Monoolefinen mit end- oder innenständiger Doppelbindung durch Sulfonieren mit gasförmigem Schwefeltrioxid und anschließende alkalische oder saure Hydrolyse der Sulfonierungsprodukte erhält, in Betracht. Geeignet sind auch Alkansulfonate, die aus C_{12-18} -Alkanen beispielsweise durch Sulfochlorierung oder Sulfoxidation mit anschließender Hydrolyse bzw. Neutralisation gewonnen werden. Ebenso sind auch die Ester von α -Sulfofettsäuren (Estersulfonate), z.B. die α -sulfonylierten Methylester der hydrierten Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren geeignet.

Als Alk(en)ylsulfate werden die Alkali- und insbesondere die Natriumsalze der Schwefelsäurehalbester der C_{12} - C_{18} -Fettalkohole, beispielsweise aus Kokosfettalkohol, Talgfettalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Cetyl- oder Stearylalkohol oder der C_{10} - C_{20} -Oxoalkohole und diejenigen Halbestern sekundärer Alkohole dieser Kettenlängen bevorzugt. Weiterhin bevorzugt sind Alk(en)ylsulfate der genannten Kettenlänge, welche einen synthetischen, auf petrochemischer Basis hergestellten geradkettigen Alkylrest enthalten. Aus waschtechnischem Interesse sind die C_{12} - C_{16} -Alkylsulfate und C_{12} - C_{15} -Alkylsulfate sowie C_{14} - C_{15} -Alkylsulfate bevorzugt. Auch 2,3-Alkylsulfate sind geeignete Aniontenside.

Weitere geeignete Aniontenside sind sulfurierte Fettsäureglycerinester. Unter Fettsäureglycerinestern sind die Mono-, Di- und Triester sowie deren Gemische zu verstehen, wie sie bei der Herstellung durch Veresterung von einem Monoglycerin mit 1 bis 3 Mol Fettsäure oder bei der Umesterung von Triglyceriden mit 0,3 bis 2 Mol Glycerin erhalten werden. Bevorzugte sulfurierte Fettsäureglycerinester sind dabei die Sulfierprodukte von gesättigten Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, beispielsweise der Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure, Myristinsäure, Laurinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure oder Behensäure.

Auch die Schwefelsäuremonoester der mit 1 bis 6 Mol Ethylenoxid ethoxylierten geradkettigen oder verzweigten C_{7-21} -Alkohole, wie 2-Methyl-verzweigte C_{9-11} -Alkohole mit im Durchschnitt 3,5 Mol Ethylenoxid (EO) oder C_{12-18} -Fettalkohole mit 1 bis 4 EO, sind geeignet. Sie werden in Tensidzusammensetzungen bzw. Reinigungsmitteln aufgrund ihres hohen Schaumverhaltens nur in relativ geringen Mengen, beispielsweise in Mengen von 1 bis 5 Gew.-%, eingesetzt.

Weitere geeignete Aniontenside sind auch die Salze der Alkylsulfobernsteinsäure, die auch als Sulfosuccinate oder als Sulfobernsteinsäureester bezeichnet werden und die Monoester und/oder Diester der Sulfobernsteinsäure mit Alkoholen, vorzugsweise Fettalkoholen und insbesondere ethoxylierten Fettalkoholen darstellen. Bevorzugte Sulfosuccinate enthalten C₈₋₁₈-Fettalkoholreste oder Mischungen aus diesen. Insbesondere bevorzugte Sulfosuccinate enthalten einen Fettalkoholrest, der sich von ethoxylierten Fettalkoholen ableitet, die für sich betrachtet nichtionische Tenside darstellen (Beschreibung siehe unten). Dabei sind wiederum Sulfosuccinate, deren Fettalkohol-Reste sich von ethoxylierten Fettalkoholen mit eingengter Homologenverteilung ableiten, besonders bevorzugt. Ebenso ist es auch möglich, Alk(en)ylbernsteinsäure mit vorzugsweise 8 bis 18 Kohlenstoffatomen in der Alk(en)ylkette oder deren Salze einzusetzen.

Als weitere anionische Tenside kommen insbesondere Seifen in Betracht, die insbesondere bei höheren pH-Werten eingesetzt werden. Geeignet sind gesättigte und ungesättigte Fettsäureseifen, wie die Salze der Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, hydrierte Erucasäure und Behensäure sowie insbesondere aus natürlichen Fettsäuren, z.B. Kokos-, Palmkern-, Olivenöl- oder Talgfettsäuren, abgeleitete Seifengemische.

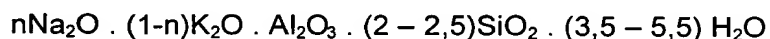
Die anionischen Tenside einschließlich der Seifen können in Form ihrer Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalze sowie als lösliche Salze organischer Basen, wie Mono-, Di- oder Triethanolamin, vorliegen. Vorzugsweise liegen die anionischen Tenside in Form ihrer Natrium- oder Kaliumsalze, insbesondere in Form der Natriumsalze vor.

Eine weitere Gruppe von Inhaltsstoffen sind die Gerüststoffe. In den erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmitteln können dabei alle üblicherweise in Wasch- und Reinigungsmitteln eingesetzten Gerüststoffe enthalten sein, insbesondere also Zeolithe, Silikate, Carbonate, organische Cobuilder und/oder Phosphate.

Geeignete kristalline, schichtförmige Natriumsilikate besitzen die allgemeine Formel $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot \text{H}_2\text{O}$, wobei M Natrium oder Wasserstoff bedeutet, x eine Zahl von 1,9 bis 4 und y eine Zahl von 0 bis 20 ist und bevorzugte Werte für x 2, 3 oder 4 sind. Derartige kristalline Schichtsilikate werden beispielsweise in der europäischen Patentanmeldung EP-A-0 164 514 beschrieben. Bevorzugte kristalline Schichtsilikate der angegebenen Formel sind solche, in denen M für Natrium steht und x die Werte 2 oder 3 annimmt. Insbesondere sind sowohl β - als auch δ -Natriumdisilikate $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ bevorzugt.

Einsetzbar sind auch amorphe Natriumsilikate mit einem Modul $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$ von 1:2 bis 1:3,3, vorzugsweise von 1:2 bis 1:2,8 und insbesondere von 1:2 bis 1:2,6, welche löseverzögert sind und Sekundärwascheigenschaften aufweisen. Die Löseverzögerung gegenüber herkömmlichen amorphen Natriumsilikaten kann dabei auf verschiedene Weise, beispielsweise durch Oberflächenbehandlung, Compoundierung, Kompaktierung/ Verdichtung oder durch Übertrocknung hervorgerufen worden sein. Im Rahmen dieser Erfindung wird unter dem Begriff "amorph" auch "röntgenamorph" verstanden. Dies heißt, dass die Silikate bei Röntgenbeugungsexperimenten keine scharfen Röntgenreflexe liefern, wie sie für kristalline Substanzen typisch sind, sondern allenfalls ein oder mehrere Maxima der gestreuten Röntgenstrahlung, die eine Breite von mehreren Gradeinheiten des Beugungswinkels aufweisen. Es kann jedoch sehr wohl sogar zu besonders guten Buildereigenschaften führen, wenn die Silikatpartikel bei Elektronenbeugungsexperimenten verwaschene oder sogar scharfe Beugungsmaxima liefern. Dies ist so zu interpretieren, dass die Produkte mikrokristalline Bereiche der Größe 10 bis einige Hundert nm aufweisen, wobei Werte bis max. 50 nm und insbesondere bis max. 20 nm bevorzugt sind. Derartige sogenannte röntgenamorphe Silikate weisen eine Löseverzögerung gegenüber den herkömmlichen Wassergläsern auf. Insbesondere bevorzugt sind verdichtete/kompaktierte amorphe Silikate, compoundierte amorphe Silikate und übertrocknete röntgenamorphe Silikate.

Der eingesetzte feinkristalline, synthetische und gebundenes Wasser enthaltende Zeolith ist vorzugsweise Zeolith A und/oder P. Als Zeolith P wird Zeolith MAP® (Handelsprodukt der Firma Crosfield) besonders bevorzugt. Geeignet sind jedoch auch Zeolith X sowie Mischungen aus A, X und/oder P. Kommerziell erhältlich und im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt einsetzbar ist beispielsweise auch ein Co-Kristallisat aus Zeolith X und Zeolith A (ca. 80 Gew.-% Zeolith X), das von der Firma CONDEA Augusta S.p.A. unter dem Markennamen VEGOBOND AX® vertrieben wird und durch die Formel



beschrieben werden kann. Geeignete Zeolithe weisen eine mittlere Teilchengröße von weniger als 10 μm (Volumenverteilung; Meßmethode: Coulter Counter) auf und enthalten vorzugsweise 18 bis 22 Gew.-%, insbesondere 20 bis 22 Gew.-% an gebundenem Wasser.

Selbstverständlich ist auch ein Einsatz der allgemein bekannten Phosphate als Buildersubstanzen möglich, sofern ein derartiger Einsatz nicht aus ökologischen Gründen vermieden werden sollte. Unter der Vielzahl der kommerziell erhältlichen Phosphate haben

die Alkalimetallphosphate unter besonderer Bevorzugung von Pentanatrium- bzw. Pentakaliumtriphosphat (Natrium- bzw. Kaliumtripolyphosphat) in der Wasch- und Reinigungsmittel-Industrie die größte Bedeutung.

Alkalimetallphosphate ist dabei die summarische Bezeichnung für die Alkalimetall- (insbesondere Natrium- und Kalium-) -Salze der verschiedenen Phosphorsäuren, bei denen man Metaphosphorsäuren $(\text{HPO}_3)_n$ und Orthophosphorsäure H_3PO_4 neben höhermolekularen Vertretern unterscheiden kann. Die Phosphate vereinen dabei mehrere Vorteile in sich: Sie wirken als Alkaliträger, verhindern Kalkbeläge auf Maschinenteilen bzw. Kalkinkrustationen in Geweben und tragen überdies zur Reinigungsleistung bei.

Natriumdihydrogenphosphat, NaH_2PO_4 , existiert als Dihydrat (Dichte $1,91 \text{ gcm}^{-3}$, Schmelzpunkt 60°) und als Monohydrat (Dichte $2,04 \text{ gcm}^{-3}$). Beide Salze sind weiße, in Wasser sehr leicht lösliche Pulver, die beim Erhitzen das Kristallwasser verlieren und bei 200°C in das schwach saure Diphosphat (Dinatriumhydrogendiphosphat, $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$), bei höherer Temperatur in Natriumtrimetaphosphat ($\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$) und Maddrellsches Salz (siehe unten), übergehen. NaH_2PO_4 reagiert sauer; es entsteht, wenn Phosphorsäure mit Natronlauge auf einen pH-Wert von 4,5 eingestellt und die Maische versprüht wird. Kaliumdihydrogenphosphat (primäres oder einbasiges Kaliumphosphat, Kaliumbiphosphat, KDP), KH_2PO_4 , ist ein weißes Salz der Dichte $2,33 \text{ gcm}^{-3}$, hat einen Schmelzpunkt 253° [Zersetzung unter Bildung von Kaliumpolyphosphat $(\text{KPO}_3)_x$] und ist leicht löslich in Wasser.

Dinatriumhydrogenphosphat (sekundäres Natriumphosphat), Na_2HPO_4 , ist ein farbloses, sehr leicht wasserlösliches kristallines Salz. Es existiert wasserfrei und mit 2 Mol. (Dichte $2,066 \text{ gcm}^{-3}$, Wasserverlust bei 95°), 7 Mol. (Dichte $1,68 \text{ gcm}^{-3}$, Schmelzpunkt 48° unter Verlust von 5 H_2O) und 12 Mol. Wasser (Dichte $1,52 \text{ gcm}^{-3}$, Schmelzpunkt 35° unter Verlust von 5 H_2O), wird bei 100° wasserfrei und geht bei stärkerem Erhitzen in das Diphosphat $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ über. Dinatriumhydrogenphosphat wird durch Neutralisation von Phosphorsäure mit Sodalösung unter Verwendung von Phenolphthalein als Indikator hergestellt. Dikaliumhydrogenphosphat (sekundäres od. zweibasiges Kaliumphosphat), K_2HPO_4 , ist ein amorphes, weißes Salz, das in Wasser leicht löslich ist.

Trinatriumphosphat, tertiäres Natriumphosphat, Na_3PO_4 , sind farblose Kristalle, die als Dodecahydrat eine Dichte von $1,62 \text{ gcm}^{-3}$ und einen Schmelzpunkt von $73\text{--}76^\circ\text{C}$ (Zersetzung), als Decahydrat (entsprechend 19–20% P_2O_5) einen Schmelzpunkt von 100°C und in wasserfreier Form (entsprechend 39–40% P_2O_5) eine Dichte von $2,536 \text{ gcm}^{-3}$ aufweisen. Trinatriumphosphat ist in Wasser unter alkalischer Reaktion leicht löslich und wird

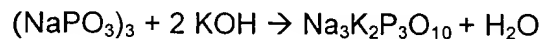
durch Eindampfen einer Lösung aus genau 1 Mol Dinatriumphosphat und 1 Mol NaOH hergestellt. Trikaliumphosphat (tertiäres oder dreibasiges Kaliumphosphat), K_3PO_4 , ist ein weißes, zerfließliches, körniges Pulver der Dichte $2,56 \text{ g cm}^{-3}$, hat einen Schmelzpunkt von 1340° und ist in Wasser mit alkalischer Reaktion leicht löslich. Es entsteht z.B. beim Erhitzen von Thomasschlacke mit Kohle und Kaliumsulfat. Trotz des höheren Preises werden in der Reinigungsmittel-Industrie die leichter löslichen, daher hochwirksamen, Kaliumphosphate gegenüber entsprechenden Natrium-Verbindungen vielfach bevorzugt.

Tetranatriumdiphosphat (Natriumpyrophosphat), $Na_4P_2O_7$, existiert in wasserfreier Form (Dichte $2,534 \text{ g cm}^{-3}$, Schmelzpunkt 988° , auch 880° angegeben) und als Decahydrat (Dichte $1,815\text{--}1,836 \text{ g cm}^{-3}$, Schmelzpunkt 94° unter Wasserverlust). Bei Substanzen sind farblose, in Wasser mit alkalischer Reaktion lösliche Kristalle. $Na_4P_2O_7$ entsteht beim Erhitzen von Dinatriumphosphat auf $>200^\circ$ oder indem man Phosphorsäure mit Soda im stöchiometrischem Verhältnis umsetzt und die Lösung durch Versprühen entwässert. Das Decahydrat komplexiert Schwermetall-Salze und Härtebildner und verringert daher die Härte des Wassers. Kaliumdiphosphat (Kaliumpyrophosphat), $K_4P_2O_7$, existiert in Form des Trihydrats und stellt ein farbloses, hygroskopisches Pulver mit der Dichte $2,33 \text{ g cm}^{-3}$ dar, das in Wasser löslich ist, wobei der pH-Wert der 1%igen Lösung bei 25° $10,4$ beträgt.

Durch Kondensation des NaH_2PO_4 bzw. des KH_2PO_4 entstehen höhermol. Natrium- und Kaliumphosphate, bei denen man cyclische Vertreter, die Natrium- bzw. Kaliummetaphosphate und kettenförmige Typen, die Natrium- bzw. Kaliumpolyphosphate, unterscheiden kann. Insbesondere für letztere sind eine Vielzahl von Bezeichnungen in Gebrauch: Schmelz- oder Glühphosphate, Grahamsches Salz, Kurrolsches und Maddrellsches Salz. Alle höheren Natrium- und Kaliumphosphate werden gemeinsam als kondensierte Phosphate bezeichnet.

Das technisch wichtige Pentanatriumtriphosphat, $Na_5P_3O_{10}$ (Natriumtripolyphosphat), ist ein wasserfrei oder mit $6 \text{ H}_2\text{O}$ kristallisierendes, nicht hygroskopisches, weißes, wasserlösliches Salz der allgemeinen Formel $NaO\text{--}[P(O)(ONa)\text{--}O]_n\text{--}Na$ mit $n=3$. In 100 g Wasser lösen sich bei Zimmertemperatur etwa 17 g , bei 60° ca. 20 g , bei 100° rund 32 g des kristallwasserfreien Salzes; nach zweistündigem Erhitzen der Lösung auf 100° entstehen durch Hydrolyse etwa 8% Orthophosphat und 15% Diphosphat. Bei der Herstellung von Pentanatriumtriphosphat wird Phosphorsäure mit Sodalösung oder Natronlauge im stöchiometrischen Verhältnis zur Reaktion gebracht und die Lsg. durch Versprühen entwässert. Ähnlich wie Grahamsches Salz und Natriumdiphosphat löst Pentanatriumtriphosphat viele unlösliche Metall-Verbindungen (auch Kalkseifen usw.). Pentakaliumtriphosphat, $K_5P_3O_{10}$ (Kaliumtripolyphosphat), kommt beispielsweise in Form

einer 50 Gew.-%igen Lösung ($> 23\% \text{ P}_2\text{O}_5$, $25\% \text{ K}_2\text{O}$) in den Handel. Die Kaliumpolyphosphate finden in der Wasch- und Reinigungsmittel-Industrie breite Verwendung. Weiter existieren auch Natriumkaliumtripolyphosphate, welche ebenfalls im Rahmen der vorliegenden Erfindung einsetzbar sind. Diese entstehen beispielsweise, wenn man Natriumtrimetaphosphat mit KOH hydrolysiert:



Diese sind erfindungsgemäß genau wie Natriumtripolyphosphat, Kaliumtripolyphosphat oder Mischungen aus diesen beiden einsetzbar; auch Mischungen aus Natriumtripolyphosphat und Natriumkaliumtripolyphosphat oder Mischungen aus Kaliumtripolyphosphat und Natriumkaliumtripolyphosphat oder Gemische aus Natriumtripolyphosphat und Kaliumtripolyphosphat und Natriumkaliumtripolyphosphat sind erfindungsgemäß einsetzbar.

Als organische Cobuilder können in den erfindungsgemäßen maschinellen Geschirrspülmitteln insbesondere Polycarboxylate / Polycarbonsäuren, polymere Polycarboxylate, Asparaginsäure, Polyacetale, Dextrine, weitere organische Cobuilder (siehe unten) sowie Phosphonate eingesetzt werden. Diese Stoffklassen werden nachfolgend beschrieben.

Brauchbare organische Gerüstsubstanzen sind beispielsweise die in Form ihrer Natriumsalze einsetzbaren Polycarbonsäuren, wobei unter Polycarbonsäuren solche Carbonsäuren verstanden werden, die mehr als eine Säurefunktion tragen. Beispielsweise sind dies Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Äpfelsäure, Weinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Zuckersäuren, Aminocarbonsäuren, Nitrilotriessigsäure (NTA), sofern ein derartiger Einsatz aus ökologischen Gründen nicht zu beanstanden ist, sowie Mischungen aus diesen. Bevorzugte Salze sind die Salze der Polycarbonsäuren wie Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Weinsäure, Zuckersäuren und Mischungen aus diesen.

Auch die Säuren an sich können eingesetzt werden. Die Säuren besitzen neben ihrer Builderwirkung typischerweise auch die Eigenschaft einer Säuerungskomponente und dienen somit auch zur Einstellung eines niedrigeren und milderer pH-Wertes von Wasch- oder Reinigungsmitteln. Insbesondere sind hierbei Citronensäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Gluconsäure und beliebige Mischungen aus diesen zu nennen.

Als Builder sind weiter polymere Polycarboxylate geeignet, dies sind beispielsweise die Alkalimetallsalze der Polyacrylsäure oder der Polymethacrylsäure, beispielsweise solche mit einer relativen Molekülmasse von 500 bis 70000 g/mol.

Bei den für polymere Polycarboxylate angegebenen Molmassen handelt es sich im Sinne dieser Schrift um gewichtsmittlere Molmassen M_w der jeweiligen Säureform, die grundsätzlich mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) bestimmt wurden, wobei ein UV-Detektor eingesetzt wurde. Die Messung erfolgte dabei gegen einen externen Polyacrylsäure-Standard, der aufgrund seiner strukturellen Verwandtschaft mit den untersuchten Polymeren realistische Molgewichtswerte liefert. Diese Angaben weichen deutlich von den Molgewichtsangaben ab, bei denen Polystyrolsulfonsäuren als Standard eingesetzt werden. Die gegen Polystyrolsulfonsäuren gemessenen Molmassen sind in der Regel deutlich höher als die in dieser Schrift angegebenen Molmassen.

Geeignete Polymere sind insbesondere Polyacrylate, die bevorzugt eine Molekülmasse von 2000 bis 20000 g/mol aufweisen. Aufgrund ihrer überlegenen Löslichkeit können aus dieser Gruppe wiederum die kurzkettigen Polyacrylate, die Molmassen von 2000 bis 10000 g/mol, und besonders bevorzugt von 3000 bis 5000 g/mol, aufweisen, bevorzugt sein.

Geeignet sind weiterhin copolymere Polycarboxylate, insbesondere solche der Acrylsäure mit Methacrylsäure und der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Maleinsäure. Als besonders geeignet haben sich Copolymere der Acrylsäure mit Maleinsäure erwiesen, die 50 bis 90 Gew.-% Acrylsäure und 50 bis 10 Gew.-% Maleinsäure enthalten. Ihre relative Molekülmasse, bezogen auf freie Säuren, beträgt im allgemeinen 2000 bis 70000 g/mol, vorzugsweise 20000 bis 50000 g/mol und insbesondere 30000 bis 40000 g/mol.

Die (co-)polymeren Polycarboxylate können entweder als Pulver oder als wässrige Lösung eingesetzt werden. Der Gehalt der Mittel an (co-)polymeren Polycarboxylaten beträgt vorzugsweise 0,5 bis 20 Gew.-%, insbesondere 3 bis 10 Gew.-%.

Zur Verbesserung der Wasserlöslichkeit können die Polymere auch Allylsulfonsäuren, wie beispielsweise Allyloxybenzolsulfonsäure und Methallylsulfonsäure, als Monomer enthalten.

Insbesondere bevorzugt sind auch biologisch abbaubare Polymere aus mehr als zwei verschiedenen Monomereinheiten, beispielsweise solche, die als monomere Salze der Acrylsäure und der Maleinsäure sowie Vinylalkohol bzw. Vinylalkohol-Derivate oder die als

Monomere Salze der Acrylsäure und der 2-Alkylallylsulfonsäure sowie Zucker-Derivate enthalten.

Weitere bevorzugte Copolymere sind solche, die als Monomere vorzugsweise Acrolein und Acrylsäure/Acrylsäuresalze bzw. Acrolein und Vinylacetat aufweisen.

Ebenso sind als weitere bevorzugte Buildersubstanzen polymere Aminodicarbonsäuren, deren Salze oder deren Vorläufersubstanzen zu nennen. Besonders bevorzugt sind Polyasparaginsäuren bzw. deren Salze und Derivate.

Weitere geeignete Buildersubstanzen sind Polyacetale, welche durch Umsetzung von Dialdehyden mit Polyolcarbonsäuren, welche 5 bis 7 C-Atome und mindestens 3 Hydroxylgruppen aufweisen, erhalten werden können. Bevorzugte Polyacetale werden aus Dialdehyden wie Glyoxal, Glutaraldehyd, Terephthaladehyd sowie deren Gemischen und aus Polyolcarbonsäuren wie Gluconsäure und/oder Glucoheptonsäure erhalten.

Weitere geeignete organische Buildersubstanzen sind Dextrine, beispielsweise Oligomere bzw. Polymere von Kohlenhydraten, die durch partielle Hydrolyse von Stärken erhalten werden können. Die Hydrolyse kann nach üblichen, beispielsweise säure- oder enzymkatalysierten Verfahren durchgeführt werden. Vorzugsweise handelt es sich um Hydrolyseprodukte mit mittleren Molmassen im Bereich von 400 bis 500000 g/mol. Dabei ist ein Polysaccharid mit einem Dextrose-Äquivalent (DE) im Bereich von 0,5 bis 40, insbesondere von 2 bis 30 bevorzugt, wobei DE ein gebräuchliches Maß für die reduzierende Wirkung eines Polysaccharids im Vergleich zu Dextrose, welche ein DE von 100 besitzt, ist. Brauchbar sind sowohl Maltodextrine mit einem DE zwischen 3 und 20 und Trockenglucosesirupe mit einem DE zwischen 20 und 37 als auch sogenannte Gelbdextrine und Weißdextrine mit höheren Molmassen im Bereich von 2000 bis 30000 g/mol.

Bei den oxidierten Derivaten derartiger Dextrine handelt es sich um deren Umsetzungsprodukte mit Oxidationsmitteln, welche in der Lage sind, mindestens eine Alkoholfunktion des Saccharidrings zur Carbonsäurefunktion zu oxidieren. Ebenfalls geeignet ist ein oxidiertes Oligosaccharid, wobei ein an C₆ des Saccharidrings oxidiertes Produkt kann besonders vorteilhaft sein.

Auch Oxydisuccinate und andere Derivate von Disuccinaten, vorzugsweise Ethylendiamindisuccinat, sind weitere geeignete Cobuilder. Dabei wird Ethylendiamin-N,N'-disuccinat (EDDS) bevorzugt in Form seiner Natrium- oder Magnesiumsalze verwendet.

Weiterhin bevorzugt sind in diesem Zusammenhang auch Glycerindisuccinate und Glycerintrisuccinate. Geeignete Einsatzmengen liegen in zeolithhaltigen und/oder silicathaltigen Formulierungen bei 3 bis 15 Gew.-%.

Weitere brauchbare organische Cobuilder sind beispielsweise acetylierte Hydroxycarbonsäuren bzw. deren Salze, welche gegebenenfalls auch in Lactonform vorliegen können und welche mindestens 4 Kohlenstoffatome und mindestens eine Hydroxygruppe sowie maximal zwei Säuregruppen enthalten.

Eine weitere Substanzklasse mit Cobuildereigenschaften stellen die Phosphonate dar. Dabei handelt es sich insbesondere um Hydroxyalkan- bzw. Aminoalkanphosphonate. Unter den Hydroxyalkanphosphonaten ist das 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonat (HEDP) von besonderer Bedeutung als Cobuilder. Es wird vorzugsweise als Natriumsalz eingesetzt, wobei das Dinatriumsalz neutral und das Tetranatriumsalz alkalisch (pH 9) reagiert. Als Aminoalkanphosphonate kommen vorzugsweise Ethylendiamintetramethylenphosphonat (EDTMP), Diethylentriaminpentamethylenphosphonat (DTPMP) sowie deren höhere Homologe in Frage. Sie werden vorzugsweise in Form der neutral reagierenden Natriumsalze, z. B. als Hexanatriumsalz der EDTMP bzw. als Hepta- und Octa-Natriumsalz der DTPMP, eingesetzt. Als Builder wird dabei aus der Klasse der Phosphonate bevorzugt HEDP verwendet. Die Aminoalkanphosphonate besitzen zudem ein ausgeprägtes Schwermetallbindevermögen. Dementsprechend kann es, insbesondere wenn die Mittel auch Bleiche enthalten, bevorzugt sein, Aminoalkanphosphonate, insbesondere DTPMP, einzusetzen, oder Mischungen aus den genannten Phosphonaten zu verwenden.

Darüber hinaus können alle Verbindungen, die in der Lage sind, Komplexe mit Erdalkalitionen auszubilden, als Cobuilder eingesetzt werden.

Eine weitere Klasse von Aktivsubstanzen, die in den erfindungsgemäßen Mitteln enthalten sein können, sind Bleichmittel, die ausgewählt werden können aus der Gruppe der Sauerstoff- oder Halogen-Bleichmittel, insbesondere der Chlorbleichmittel.

Unter den als Bleichmittel dienenden, in Wasser H_2O_2 liefernden Verbindungen haben das Natriumperborattetrahydrat und das Natriumperboratmonohydrat besondere Bedeutung. Weitere brauchbare Bleichmittel sind beispielsweise Natriumpercarbonat, Peroxypyrophosphate, Citratperhydrate sowie H_2O_2 liefernde persäure Salze oder Persäuren, wie Perbenzoate, Peroxophthalate, Diperazelaensäure, Phthaloiminopersäure oder Diperdodecandisäure. Auch beim Einsatz der Bleichmittel ist es möglich, auf den

Einsatz von Tensiden und/oder Gerüststoffen zu verzichten, so dass reine Bleichmitteltabletten herstellbar sind. Sollen solche Bleichmitteltabletten zur Textilwäsche eingesetzt werden, ist eine Kombination von Natriumpercarbonat mit Natriumsesquicarbonat bevorzugt, unabhängig davon, welche weiteren Inhaltsstoffe in den Formkörpern enthalten sind. Werden Reinigungs- oder Bleichmitteltabletten für das maschinelle Geschirrspülen hergestellt, so können auch Bleichmittel aus der Gruppe der organischen Bleichmittel eingesetzt werden. Typische organische Bleichmittel sind die Diacylperoxide, wie z.B. Dibenzoylperoxid. Weitere typische organische Bleichmittel sind die Peroxysäuren, wobei als Beispiele besonders die Alkylperoxysäuren und die Arylperoxysäuren genannt werden. Bevorzugte Vertreter sind (a) die Peroxybenzoesäure und ihre ringssubstituierten Derivate, wie Alkylperoxybenzoesäuren, aber auch Peroxy- α -Naphthoesäure und Magnesium-monoperphthalat, (b) die aliphatischen oder substituiert aliphatischen Peroxysäuren, wie Peroxylaurinsäure, Peroxystearinsäure, ϵ -Phthalimidoperoxycapronsäure [Phthaloiminoperoxyhexansäure (PAP)], o-Carboxybenzamidoperoxycapronsäure, N-nonenylamidoperadipinsäure und N-nonenylamidopersuccinate, und (c) aliphatische und araliphatische Peroxydicarbonsäuren, wie 1,12-Diperoxycarbonsäure, 1,9-Diperoxyazelaensäure, Diperoxysebacinsäure, Diperoxybrassylsäure, die Diperoxyphthalsäuren, 2-Decyldiperoxybutan-1,4-disäure, N,N-Terephthaloyl-di(6-aminopercapronsäure) können eingesetzt werden.

Als Bleichmittel können auch Chlor oder Brom freisetzende Verbindungen enthalten sein. Unter den geeigneten Chlor oder Brom freisetzenden Materialien kommen beispielsweise heterocyclische N-Brom- und N-Chloramide, beispielsweise Trichlorisocyanursäure, Tribromisocyanursäure, Dibromisocyanursäure und/oder Dichlorisocyanursäure (DICA) und/oder deren Salze mit Kationen wie Kalium und Natrium in Betracht. Hydantoinverbindungen, wie 1,3-Dichlor-5,5-dimethylhydanthoin sind ebenfalls geeignet. Die voranstehend genannten Verbindungen werden vorzugsweise in Geschirrspülmitteln eingesetzt, wobei ihr Einsatz in Textilwaschmitteln nicht ausgeschlossen sein soll.

Um eine verbesserte Bleichwirkung zu erreichen, können Bleichaktivatoren in die erfindungsgemäßen Mittel eingearbeitet werden. Als Bleichaktivatoren können Verbindungen, die unter Perhydrolysebedingungen aliphatische Peroxocarbonsäuren mit vorzugsweise 1 bis 10 C-Atomen, insbesondere 2 bis 4 C-Atomen, und/oder gegebenenfalls substituierte Perbenzoesäure ergeben, eingesetzt werden. Geeignet sind Substanzen, die O- und/oder N-Acylgruppen der genannten C-Atomzahl und/oder gegebenenfalls substituierte Benzoylgruppen tragen. Bevorzugt sind mehrfach acylierte Alkylendiamine, insbesondere Tetraacetylenylendiamin (TAED), acylierte Triazinderivate, insbesondere 1,5-Diacetyl-2,4-

dioxohexahydro-1,3,5-triazin (DADHT), acylierte Glycoluril, insbesondere 1,3,4,6-Tetraacetylglucuril (TAGU), N-Acylimide, insbesondere N-Nonanoylsuccinimid (NOSI), acylierte Phenolsulfonate, insbesondere *n*-Nonanoyl- oder Isononanoyloxybenzolsulfonat (*n*- bzw. iso-NOBS), acylierte Hydroxycarbonsäuren, wie Triethyl-O-acetylcitrat (TEOC), Carbonsäureanhydride, insbesondere Phthalsäureanhydrid, Isatonsäureanhydrid und/oder Bernsteinsäureanhydrid, Carbonsäureamide, wie N-Methyldiacetamid, Glycolid, acylierte mehrwertige Alkohole, insbesondere Triacetin, Ethylenglycoldiacetat, Isopropenylacetat, 2,5-Diacetoxy-2,5-dihydrofuran und die Enoester sowie acetyliertes Sorbitol und Mannitol beziehungsweise deren Mischungen (SORMAN), acylierte Zuckerderivate, insbesondere Pentaacetylglucose (PAG), Pentaacetylfructose, Tetraacetylxylose und Octaacetyllactose sowie acetyliertes, gegebenenfalls N-alkyliertes Glucamin bzw. Gluconolacton, Triazol bzw. Triazolderivate und/oder teilchenförmige Caprolactame und/oder Caprolactamderivate, bevorzugt N-acylierte Lactame, beispielsweise N-Benzoylcaprolactam und N-Acetylcaprolactam. Hydrophil substituierte Acylacetale und Acylactame werden ebenfalls bevorzugt eingesetzt. Auch Kombinationen konventioneller Bleichaktivatoren können eingesetzt werden. Ebenso können Nitrilderivate wie Cyanopyridine, Nitrilquats und/oder Cyanamiderivate eingesetzt werden. Bevorzugte Bleichaktivatoren sind Natrium-4-(octanoyloxy)-benzolsulfonat, Undecenoyloxybenzolsulfonat (UDOBS), Natriumdodecanoyloxybenzolsulfonat (DOBS), Decanoyloxybenzoesäure (DOBA, OBC 10) und/oder Dodecanoyloxybenzolsulfonat (OBS 12). Derartige Bleichaktivatoren sind im üblichen Mengenbereich von 0,01 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise in Mengen von 0,1 bis 15 Gew.-%, insbesondere 1 Gew.-% bis 10 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Zusammensetzung, enthalten.

Zusätzlich zu den konventionellen Bleichaktivatoren oder an deren Stelle können auch sogenannte Bleichkatalysatoren enthalten sein. Bei diesen Stoffen handelt es sich um bleichverstärkende Übergangsmetallsalze bzw. Übergangsmetallkomplexe wie beispielsweise Mn-, Fe-, Co-, Ru- oder Mo-Salenkomplexe oder -carbonylkomplexe. Auch Mn-, Fe-, Co-, Ru-, Mo-, Ti-, V- und Cu-Komplexe mit N-haltigen Tripod-Liganden sowie Co-, Fe-, Cu- und Ru-Amminkomplexe sind als Bleichkatalysatoren geeignet, wobei solche Verbindungen bevorzugt eingesetzt werden, die in der DE 197 09 284 A1 beschrieben sind.

Als Enzyme kommen in den erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmitteln insbesondere solche aus der Klassen der Hydrolasen wie der Proteasen, Esterasen, Lipasen bzw. lipolytisch wirkende Enzyme, Amylasen, Glykosylhydrolasen und Gemische der genannten Enzyme in Frage. Alle diese Hydrolasen tragen zur Entfernung von Verschmutzungen wie protein-, fett- oder stärkehaltigen Verfleckungen bei. Zur Bleiche

können auch Oxidoreduktasen eingesetzt werden. Besonders gut geeignet sind aus Bakterienstämmen oder Pilzen wie *Bacillus subtilis*, *Bacillus licheniformis*, *Streptomyces griseus*, *Coprinus Cinereus* und *Humicola insolens* sowie aus deren gentechnisch modifizierten Varianten gewonnene enzymatische Wirkstoffe. Vorzugsweise werden Proteasen vom Subtilisin-Typ und insbesondere Proteasen, die aus *Bacillus lentus* gewonnen werden, eingesetzt. Dabei sind Enzymmischungen, beispielsweise aus Protease und Amylase oder Protease und Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen oder aus Protease, Amylase und Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen oder Protease, Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen, insbesondere jedoch Protease und/oder Lipase-haltige Mischungen bzw. Mischungen mit lipolytisch wirkenden Enzymen von besonderem Interesse. Beispiele für derartige lipolytisch wirkende Enzyme sind die bekannten Cutinasen. Auch Peroxidasen oder Oxydasen haben sich in einigen Fällen als geeignet erwiesen. Zu den geeigneten Amylasen zählen insbesondere α -Amylasen, Iso-Amylasen, Pullulanasen und Pektinasen.

Die Enzyme können an Trägerstoffe adsorbiert oder in Hüllsubstanzen eingebettet sein, um sie gegen vorzeitige Zersetzung zu schützen. Der Anteil der Enzyme, Enzymmischungen oder Enzymgranulate kann beispielsweise etwa 0,1 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis etwa 4,5 Gew.-% betragen. Die Enzyme können in Wasch- und Reinigungsverfahren sowohl während der Wärmebehandlung als auch in dem Spülgang nach der Wärmebehandlung, also im Gemisch mit der LCST-Substanz, eingesetzt werden.

Farb- und Duftstoffe können den erfindungsgemäßen Mitteln zugesetzt werden, um den ästhetischen Eindruck der entstehenden Produkte zu verbessern und dem Verbraucher neben der Leistung ein visuell und sensorisch "typisches und unverwechselbares" Produkt zur Verfügung zu stellen. Als Parfümöle bzw. Duftstoffe können einzelne Riechstoffverbindungen, z.B. die synthetischen Produkte vom Typ der Ester, Ether, Aldehyde, Ketone, Alkohole und Kohlenwasserstoffe verwendet werden. Riechstoffverbindungen vom Typ der Ester sind z.B. Benzylacetat, Phenoxyethylisobutyrat, p-tert.-Butylcyclohexylacetat, Linalylacetat, Dimethylbenzylcarbinylacetat, Phenylethylacetat, Linalylbenzoat, Benzylformiat, Ethylmethylphenylglycinat, Allylcyclohexylpropionat, Styrallylpropionat und Benzylsalicylat. Zu den Ethern zählen beispielsweise Benzylethylether, zu den Aldehyden z.B. die linearen Alkanale mit 8-18 C-Atomen, Citral, Citronellal, Citronellyloxyacetaldehyd, Cyclamenaldehyd, Hydroxycitronellal, Lilial und Bourgeonal, zu den Ketonen z.B. die Jonone, α -Isomethylionon und Methylcedrylketon, zu den Alkoholen Anethol, Citronellol, Eugenol, Geraniol, Linalool, Phenylethylalkohol und Terpeneol, zu den Kohlenwasserstoffen gehören hauptsächlich die Terpene wie Limonen und

Pinen. Bevorzugt werden jedoch Mischungen verschiedener Riechstoffe verwendet, die gemeinsam eine ansprechende Duftnote erzeugen. Solche Parfümöle können auch natürliche Riechstoffgemische enthalten, wie sie aus pflanzlichen Quellen zugänglich sind, z.B. Pine-, Citrus-, Jasmin-, Patchouly-, Rosen- oder Ylang-Ylang-Öl. Ebenfalls geeignet sind Muskateller, Salbeiöl, Kamillenöl, Nelkenöl, Melissenöl, Minzöl, Zimtblätteröl, Lindenblütenöl, Wacholderbeeröl, Vetiveröl, Olibanumöl, Galbanumöl und Labdanumöl sowie Orangenblütenöl, Neroliöl, Orangenschalenöl und Sandelholzöl.

Die Duftstoffe können direkt in die erfindungsgemäßen Reinigungsmittel eingearbeitet werden, es kann aber auch vorteilhaft sein, die Duftstoffe auf Träger aufzubringen, die die Haftung des Parfüms auf der Wäsche verstärken und durch eine langsamere Duftfreisetzung für langanhaltenden Duft der Textilien sorgen. Als solche Trägermaterialien haben sich beispielsweise Cyclodextrine bewährt, wobei die Cyclodextrin-Parfüm-Komplexe zusätzlich noch mit weiteren Hilfsstoffen beschichtet werden können. Es ist auch möglich, die Duftstoffe mit einer LCST-Substanz zu konfektionieren, so dass sie erst im Klarspülgang freigesetzt werden, was zu einem Dufteindruck beim Öffnen der Maschine führt.

In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist der mit der LCST-Substanz konfektionierte Wirkstoff ausgewählt aus der Gruppe der Tenside. Die Anwesenheit von Tensiden im Klarspülgang eines maschinellen Geschirrspülverfahrens wirkt sich positiv auf den Glanz und die Verringerung von Kalkablagerungen aus. Als Wirkstoffe im Klarspülgang werden üblicherweise lediglich schwachschäumende nichtionische Tenside eingesetzt. Der Einsatz anderer Tenside z.B. anionischer Tenside ist aber nicht ausgeschlossen.

Als weitere Wirkstoffe, die in erfindungsgemäßen Mittel eingearbeitet werden können oder auch schon im Hauptspül- oder -waschgang freigesetzt werden, können die als maschinelle Geschirrspülmittel eingesetzten Mittel Korrosionsinhibitoren enthalten. Die Korrosionsinhibitoren werden insbesondere zum Schutze des Spülgutes oder der Maschine enthalten, wobei besonders Silberschutzmittel im Bereich des maschinellen Geschirrspülens eine besondere Bedeutung haben. Einsetzbar sind die bekannten Substanzen des Standes der Technik. Allgemein können vor allem Silberschutzmittel ausgewählt aus der Gruppe der Triazole, der Benzotriazole, der Bisbenzotriazole, der Aminotriazole, der Alkylaminotriazole und der Übergangsmetallsalze oder -komplexe eingesetzt werden. Besonders bevorzugt zu verwenden sind Benzotriazol und/oder Alkylaminotriazol. Man findet in Reinigerformulierungen darüber hinaus häufig aktivchlorhaltige Mittel, die das Korrodieren der Silberoberfläche deutlich vermindern können. In chlorfreien Reinigern werden besonders Sauerstoff- und stickstoffhaltige organische redoxaktive Verbindungen, wie zwei- und

dreiwertige Phenole, z. B. Hydrochinon, Brenzkatechin, Hydroxyhydrochinon, Gallussäure, Phloroglucin, Pyrogallol bzw. Derivate dieser Verbindungsklassen. Auch salz- und komplexartige anorganische Verbindungen, wie Salze der Metalle Mn, Ti, Zr, Hf, V, Co und Ce finden häufig Verwendung. Bevorzugt sind hierbei die Übergangsmetallsalze, die ausgewählt sind aus der Gruppe der Mangan und/oder Cobaltsalze und/oder -komplexe, besonders bevorzugt der Cobalt(ammin)-Komplexe, der Cobalt(acetat)-Komplexe, der Cobalt-(Carbonyl)-Komplexe, der Chloride des Cobalts oder Mangans und des Mangansulfats. Ebenfalls können Zinkverbindungen zur Verhinderung der Korrosion am Spülgut eingesetzt werden.

Wasch- und Reinigungsmittel, die zur Textilwäsche eingesetzt werden, können als Wirkstoffe, die erst im Spülgang freigesetzt werden, kationische Tenside enthalten.

Beispiele für die in den erfindungsgemäßen Mitteln verwendbaren kationischen Tenside sind insbesondere quartäre Ammoniumverbindungen. Bevorzugt sind Ammoniumhalogenide wie Alkyltrimethylammoniumchloride, Dialkyldimethylammoniumchloride und Trialkylmethylammoniumchloride, z. B. Cetyltrimethylammoniumchlorid, Stearyltrimethylammoniumchlorid, Distearyldimethylammoniumchlorid, Lauryldimethylammoniumchlorid, Lauryldimethylbenzylammoniumchlorid und Tricetylmethylammoniumchlorid. Weitere erfindungsgemäß verwendbare kationische Tenside stellen die quaternisierten Proteinhydrolysate dar.

Erfindungsgemäß ebenfalls geeignet sind Silikonöle wie beispielsweise die im Handel erhältlichen Produkte Q2-7224 (Hersteller: Dow Corning; ein stabilisiertes Trimethylsilylamodimethicon), Dow Corning 929 Emulsion (enthaltend ein hydroxyl-amino-modifiziertes Silicon, das auch als Amodimethicone bezeichnet wird), SM-2059 (Hersteller: General Electric), SLM-55067 (Hersteller: Wacker) sowie Abil®-Quat 3270 und 3272 (Hersteller: Th. Goldschmidt; diquaternäre Polydimethylsiloxane, Quaternium-80).

Alkylamidoamine, insbesondere Fettsäureamidoamine wie das unter der Bezeichnung Tego Amid®S 18 erhältliche Stearylamidopropyldimethylamin, zeichnen sich neben einer guten konditionierenden Wirkung speziell durch ihre gute biologische Abbaubarkeit aus.

Ebenfalls sehr gut biologisch abbaubar sind quaternäre Esterverbindungen, sogenannte "Esterquats", wie die unter den Warenzeichen Stepantex® und Dehyquat® vertriebenen Methylhydroxyalkyldialkoyloxyalkylammoniummethosulfate.

Ein Beispiel für ein als kationisches Tensid einsetzbares quaternäres Zuckerderivat stellt das Handelsprodukt Glucquat®100 dar, gemäß CTFA-Nomenklatur ein "Lauryl Methyl Gluceth-10 Hydroxypropyl Dimonium Chloride".

Die erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittel können sowohl in fester bis gelförmiger als auch als Pulver, Granulate, Extrudate oder als Formkörper (Tabletten) vorliegen. Die einzelnen Formen sind durch übliche Herstellverfahren, die dem Fachmann aus dem Stand der Technik bekannt sind, herstellbar.

Im erfindungsgemäßen Mittel ist der Wirkstoff derart eingearbeitet, dass er im Hauptspül- oder -waschgang (und auch in optionalen Vorspülgängen) nicht bzw. nur in untergeordnetem Maße freigesetzt wird. Hierdurch wird erreicht, dass die Wirkstoffe erst im Klarspülgang ihre Wirkung entfalten. Neben dieser chemischen Konfektionierung ist je nach Typ der Geschirrspülmaschine bzw. Textilwaschmaschine eine physikalische Konfektionierung erforderlich, damit die wirkstoffhaltigen Partikel beim Wasserwechsel in der Maschine nicht abgepumpt werden und damit dem Klarspülgang nicht mehr zur Verfügung stehen.

Haushaltsübliche Geschirrspülmaschinen enthalten beispielsweise vor der Laugenpumpe, welche das Wasser bzw. die Reinigungslösung nach den einzelnen Reinigungsgängen aus der Maschine pumpt, einen Siebeinsatz, der ein Verstopfen der Pumpe durch Schmutzreste verhindern soll. Die Konfektionierung des eingesetzten Wirkstoffs ist hinsichtlich seiner Größe und Form vorzugsweise so gestaltet, dass es den Siebeinsatz der Geschirrspülmaschine nach dem Reinigungsgang, d.h. nach Belastung durch Bewegung in der Maschine und der Reinigungslösung, nicht passiert. Auf diese Weise wird sichergestellt, dass sich im Klarspülgang der Wirkstoff vorhanden ist und erst in diesem Spülgang freigesetzt wird und den gewünschten Klarspüleffekt bringt. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugte maschinelle Geschirrspülmittel sind dadurch gekennzeichnet, dass die den Wirkstoff enthaltende Zubereitung bzw. der Wirkstoff selbst derart konfektioniert ist, dass sie Teilchengrößen zwischen 0,1 und 35 mm, vorzugsweise zwischen 1,0 und 25 mm und insbesondere zwischen 2 und 20 mm aufweist.

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden die Zubereitungen bzw. Partikel üblichen pulverförmigen oder granulären Maschinengeschirrspülmitteln zugemischt.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform werden die Partikel gemeinsam mit den Inhaltsstoffen der Maschinengeschirrspülmitteln zu einem Kombinationsprodukt aus

Geschirrspülmittel und Klarspüler verarbeitet. Derartige Produkte stellen vorzugsweise sogenannte Formkörper, in Stand der Technik auch als Tabletten bezeichnet, dar.

Die Herstellung der Kombinationsprodukte kann in an sich bekannter Weise erfolgen. In einer möglichen Ausführungsform werden die Formkörper und die erfindungsgemäßen Partikel separat hergestellt und anschließend miteinander verbunden, dabei können die Formkörper bereits für die Partikel vorgefertigte Aussparungen aufweisen. Das Verbinden kann beispielsweise durch einfaches Einlegen in die Aussparung oder Verkleben der beiden festen Komponenten erfolgen.

In einer weiteren Ausführungsform werden die erfindungsgemäßen Partikel oder das Vorgemisch dafür in einer geeigneten Tablettiervorrichtung mit dem Vorgemisch für das Geschirrspülmittel zu Formkörpern verarbeitet.

In den erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmitteln kann die den Wirkstoff enthaltende Zubereitung mit den vorstehend genannten Größen aus der Matrix der anderen teilchenförmigen Inhaltsstoffe herausragen, die anderen Partikel können aber ebenfalls Größen aufweisen, die im genannten Bereich liegen, so dass insgesamt ein Wasch- und Reinigungsmittel formuliert wird, das aus großen Reinigungsmittelpartikeln und den Wirkstoff enthaltenden Partikeln besteht. Insbesondere, wenn die den Wirkstoff enthaltenden Partikel eingefärbt sind, beispielsweise also eine rote, blaue, grüne oder gelbe Farbe aufweisen, ist es aus optischen Gründen für das Erscheinungsbild des Produkts, d.h. des gesamten Reinigungsmittels von Vorteil, wenn diese Partikel sichtbar größer sind als die Matrix aus den Teilchen der übrigen Inhaltsstoffe des Mittels. Hier sind erfindungsgemäße teilchenförmige Wasch- und Reinigungsmittel bevorzugt, die (ohne Berücksichtigung der Klarspülerpartikel) Teilchengrößen zwischen 200 und 3000 μm , vorzugsweise zwischen 300 und 2500 μm und insbesondere zwischen 400 und 2000 μm aufweisen.

Der optische Reiz solcher Zusammensetzungen kann außer der Einfärbung der den Wirkstoff enthaltenden Zubereitung auch durch kontrastierende Einfärbung der Pulvermatrix oder durch die Form dieser Zubereitungen erhöht werden. Da bei der Herstellung der den Wirkstoff enthaltenden Zubereitungen auf technisch unkomplizierte Verfahren zurückgegriffen werden kann, ist es problemlos möglich, diese in den unterschiedlichsten Formen anzubieten. Neben der Partikelform, die Kugelgestalt aufweisen kann, sind beispielsweise zylindrische oder würfelförmige Partikel herstell- und einsetzbar. Auch andere geometrische Formen lassen sich realisieren. Spezielle Produktausgestaltungen können beispielsweise den Wirkstoff als sternchenförmige Zubereitungen enthalten. Auch Scheiben

bzw. Formen, die als Grundfläche Pflanzen und Tierkörper, beispielsweise Baum, Blume, Blüte, Schaf, Fisch usw. zeigen, sind problemlos herstellbar. Interessante optische Anreize lassen sich auf diese Weise auch dadurch schaffen, dass man, wenn der Wirkstoff im Klarspülgang eines maschinellen Geschirrspülverfahrens freigesetzt wird, in Form eines stilisierten Glases herstellt, um den Klarspüleffekt auch im Produkt optisch zu unterstreichen. Der Phantasie sind hierbei keine Grenzen gesetzt.

Werden die erfindungsgemäßen Reinigungsmittel als Pulvermischung formuliert, so kann – insbesondere bei stark unterschiedlichen Größen von Wirkstoffzubereitung, das z. B. Klarspülerpartikeln, und Reinigungsmittel-Matrix – einerseits bei Rüttelbelastung des Pakets eine teilweise Entmischung eintreten, andererseits kann die Dosierung in zwei aufeinanderfolgenden Reinigungsgängen unterschiedlich sein, da der Verbraucher nicht immer zwingend gleich viel Reinigungsmittel und Wirkstoff, z. B. Klarspüler, dosiert. Sollte gewünscht sein, technisch eine immer gleiche Menge pro Reinigungsgang einzusetzen, kann dies über die dem Fachmann geläufige Verpackung der erfindungsgemäßen Mittel in Beuteln aus wasserlöslicher Folie realisiert werden. Auch teilchenförmige Wasch- und Reinigungsmittel, bei denen eine Dosiereinheit in einen Beutel aus wasserlöslicher Folie eingeschweißt vorliegt, sind Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

Hierdurch hat der Verbraucher nur noch einen Beutel, der beispielsweise ein Reinigungsmittel-Pulver und mehrere optisch hervortretende in speziellen Zubereitungen eingearbeitete Wirkstoffe enthält, in das Dosierfach seiner Wasch- bzw. Geschirrspülmaschine einzulegen. Diese Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist daher eine optisch reizvolle Alternative zu herkömmlichen Reinigungsmitteltabletten.

Beispiele

Beispiel 1:

Es wurde ein maschinelles Geschirrspülmittel auf folgende Weise hergestellt:

60 Gew.% des Klarspültensids Polytergent SLF 18B45 der Firma Olin wird auf 15 Gew.-% des Trägermaterials Polytrap der Firma Advanced Polymer Systems aufgebracht, so dass ein rieselfähiges Granulat entsteht. Dieses wird mit 25 Gew.% PEG 6000 vermengt und in einer Tablettenpresse zu Presslingen zu je 1 g verpresst. Auf diese Presslinge wird durch mehrmaliges Eintauchen in eine 8%ige Lösung von Poly-N-Isopropylacrylamid (PIPAAm) in Aceton/Isopropanol 40:60 eine Beschichtung aus dem LCST-Polymer aufgebracht. Nach Abtrocknen des Lösungsmittels wird wiederum im Tauchverfahren ein Coating aus Paraffin mit einem Schmelzpunkt von 50°C aufgebracht.

Diese Zubereitung wird auf verschiedene Weisen zusammen mit einem gewöhnlichen Geschirrspülmittel (Somat; Handelsprodukt der Anmelderin) dosiert:

1. Es wird zusammen mit handelsüblichem Somat-Pulverreiniger in das Dosierkästchen der Geschirrspülmaschine gegeben.
2. Es wird in eine Kavität einer Somat-Reinigertablette eingeklebt bzw. lose eingelegt.
3. Es wird in einer Tablettenpresse in das lose Vorgemisch einer Somat-Reinigertablette eingelegt und mit diesem zusammen zu einem Formkörper verpresst.

Die Funktion dieser Reinigungsmittelkonfektionierungen wird anschliessend in einer handelsüblichen Haushaltsgeschirrspülmaschine der Firma Miele G 683SC getestet. Es zeigt sich in allen Fällen wie gewünscht, dass sich der Somat-Reiniger sowohl als Pulver als auch als Tablette im Reinigungsgang (wahlweise 55°C- oder 65°C-Programm) auflöst, während die den Klarspüler enthaltende Formulierung bis zum Beginn des Klarspülganges erhalten bleibt. Sie zerfällt in den ersten Minuten des Klarspülganges und setzt wie gewünscht das Klarspültensid frei.

Beispiel 2:

Presslinge mit einem höheren Anteil an Klarspültensid werden folgendermaßen formuliert:

72 Gew.% des Klarspültensids Polytergent SLF 18B45 der Firma Olin wird auf 18 Gew.-% des Trägermaterials Polytrap der Firma Advanced Polymer Systems aufgebracht, so dass ein rieselfähiges Granulat entsteht und dieses mit 10 Gew.% PEG 6000 vermengt und in einer Tablettenpresse zu Presslingen zu je 1 g verpresst. Anschließend wird weiter wie in Beispiel 1 beschrieben verfahren.

Beispiel3:

Die 3 Komponenten (Polytergent, Polytrap und PEG 6000) können ebenfalls in einem Mischer vermengt werden, so dass ein sehr homogenes, leicht formbares Gemisch entsteht. Dieses läßt sich entweder im Extruder oder als Schmelze wie in Beispiel 1 beschrieben weiterverarbeiten.

Beispiel 4:

Es wird ein maschinelles Geschirrspülmittel auf folgende Weise hergestellt:

Wie in Beispiel 1 wird 60 Gew.-% des Klarspültensids auf 20 Gew.-% Trägermaterial aufgebracht, so dass ein rieselfähiges Granulat entsteht. Zu diesem Granulat werden 20 Gew.-% einer 10%igen Lösung von PIPAAm in Aceton zugemischt. Nach weitgehendem Verdampfen des Lösungsmittels wird das erhaltene Granulat in einer Tablettenpresse zu Presslingen von etwa 1g verpresst. Diese Presslinge werden anschließend im Tauchverfahren mit Paraffin (Schmelzpunkt 50°C) beschichtet.

Die Konfektionierung mit dem Reiniger und der Funktionstest werden analog Beispiel 1 ausgeführt. Auch hier beobachtet man, dass die klarspülerhaltige Konfektionierung bis zu Beginn des Klarspülganges nicht zerfällt, dann aber während der ersten Minuten des Klarspülganges zerfällt und den Klarspüler freisetzt.

Beispiel 5:

Die klarspülerhaltige Zubereitung erfolgt wie in Beispiel 1 oder in Beispiel 2 mit dem Unterschied dass auf das Paraffincoating verzichtet wird. Der klarspülerhaltige, LCST-Polymer-beschichtete Pressling wird in einer Tablettenpresse in das lose Vorgemisch einer Somat-Reinigertablette eingelegt und mit diesem zusammen zu einem Formkörper verpresst, so dass er sich in etwa in dessen Zentrum befindet. Durch diese Konfektionierung wird erreicht, dass das LCST-Polymer nicht mit kaltem Spülwasser in Kontakt kommt, solange der umgebende Reiniger noch nicht gelöst ist. Nach dessen Auflösung ist die Spülflotte bereits so heiß, dass die LCST überschritten ist und die klarspülerhaltige Formulierung bis zum Beginn des Klarspülganges nicht zerfällt, jedoch in dessen ersten Minuten zerfällt und den Klarspüler wie gewünscht freisetzt.

Patentansprüche

1. Wasch- und Reinigungsmittel enthaltend übliche Inhaltsstoffe, **dadurch gekennzeichnet, dass** es eine Wirkstoffzubereitung enthält, die mit einem LCST-Polymer konfektioniert ist.
2. Wasch- und Reinigungsmittel nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** der mit dem LCST-Polymer konfektionierte Wirkstoff nach einer Wärmebehandlung in einem flüssigen Medium im Hauptspül- oder -waschgang zumindest teilweise unverändert bleibt und nach einer Temperaturniedrigung im Anschluss an die Wärmebehandlung freigesetzt wird.
3. Wasch- und Reinigungsmittel nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Wirkstoff mit einem LCST-Polymer beschichtet bzw. umhüllt ist.
4. Wasch- und Reinigungsmittel nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Wirkstoffzubereitung in eine Matrix aus einer LCST-Substanz eingebettet ist.
5. Wasch- und Reinigungsmittel nach Anspruch 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** das LCST-Polymer ausgewählt ist aus Cellulosederivaten, Mono- oder Di-N-alkylierten Acrylamiden, Copolymeren von Mono- oder Di-N-substituierten Acrylamiden mit Acrylamiden und/oder Acrylaten bzw. Acrylsäuren.
6. Wasch- und Reinigungsmittel nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** das LCST-Polymer ausgewählt ist aus Celluloseethern, Polyisopropylacrylamid, Copolymeren des Polyisopropylacrylamids sowie Blends dieser Substanzen.
7. Wasch- und Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 6, worin die untere kritische Entmischungstemperatur der LCST-Substanz zwischen 20°C und 90°C liegt.
8. Wasch- und Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Wärmebehandlung bei einer Temperatur zwischen 20°C und 150°C, vorzugsweise zwischen 30°C und 90°C durchgeführt wird.
9. Wasch- und Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** die konfektionierte Wirkstoffzubereitung mit einer weiteren

Substanz beschichtet ist, die bei einer Temperatur oberhalb der unteren Entmischungstemperatur der LCST-Substanz löslich ist bzw. einen Schmelzpunkt oberhalb dieser Temperatur oder eine retardiert Löslichkeit aufweist.

10. Wasch- und Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Mittel in fester bis gelförmiger Form, als Pulver, Granulate, Extrudate oder als Formkörper vorliegen.
11. Wasch- und Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** es ein Textilwaschmittel ist und als Wirkstoffe Avivagekomponenten, Enzyme, Duftstoffe, Farbstoffe, Fluoreszenzmittel, optische Aufheller, Einlaufverhinderer, Knitterschutzmittel, antimikrobielle Wirkstoffe, Germizide, Fungizide, Antioxidantien, Antistatika, Bügelhilfsmittel, Phobier- und Imprägniermittel, UV-Absorber und beliebige Gemische der voranstehenden enthält.
12. Wasch- und Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** es ein maschinelles Geschirrspülmittel ist und als Wirkstoff Klarspüler, Duftstoffe, Farbstoffe, Bleichmittel, bevorzugt einen Aktivchlorträger, enthält.
13. Wasch- und Reinigungsmittel nach Anspruch 12, **dadurch gekennzeichnet, dass die** Wirkstoffzubereitung ein partikulärer Klarspüler ist.
14. Wasch- und Reinigungsmittel nach Anspruch 12, **dadurch gekennzeichnet, dass der** partikuläre Klarspüler Teilchengrößen zwischen 0,1 und 35 mm, vorzugsweise zwischen 1,0 und 20 mm und insbesondere zwischen 2 und 20 mm aufweist.
15. Wasch- und Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 12 bis 14, **dadurch gekennzeichnet, dass die** Wirkstoffzubereitung pulverförmigen oder granulären Maschinengeschirrspülmitteln zugemischt wird.
16. Wasch- und Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 12 bis 14, **dadurch gekennzeichnet, dass die** Wirkstoffzubereitung in einen Formkörper eingebettet wird.

Zusammenfassung

Es werden Wasch- und Reinigungsmittel beansprucht, die übliche Inhaltsstoffe enthalten und dadurch gekennzeichnet sind, dass sie ferner eine Wirkstoffzubereitung enthalten, die mit einer LCST-Substanz konfektioniert ist. Durch die Konfektionierung mit einer LCST-Substanz können Wirkstoffe eingearbeitet werden, die in einem Wasch- oder Reinigungsverfahren, das ein oder mehrere Temperaturstufen durchläuft, erst nach einer Wärmebehandlung, z. B. erst in einem Klarspülgang freigesetzt werden.